

ФАРМАКОГНОЗИЯ И БОТАНИКА

УДК 547.913:615.074

М. Г. Романова¹, А. Г. Бузук²

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ТРЕХ ВИДОВ МНОГОКОЛОСНИКОВ (*AGASTACHE*)

¹Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет,
г. Витебск, Республика Беларусь

²Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

Методом хромато-масс-спектрометрии изучен состав эфирных масел, выделенных из надземной массы растений в фазе цветения, трех видов многоколосников (*Agastache*). Впервые приводятся данные о химическом составе эфирных масел растений *Agastache rupestris* и *Agastache cana*. Главными компонентами эфирного масла *Agastache rupestris*, сорт *Apache sunset* являются эстрагол (метилхавикол) (91,8 %); *Agastache cana*, сорт *Bolero* – кариофиллен оксид (38,30 %), 2-этил-транс-2-бутеналь (20,42%), β-кариофиллен (14,28%), 3-метил-3-пентен-2-он (10,80%), Е,Е-2,4-гексадиеналь (4,84 %); *Agastache aurantiaca*, сорт *Fragrant delight* – 5-метил-2-(1-метилэтил) циклогексанон (40,94 %), ментол (35,46 %), пулегон (8,04 %), лимонен (5,49 %).

Ключевые слова: *Agastache rupestris*, *Agastache cana*, *Agastache aurantiaca*, эфирные масла, химический состав.

ВВЕДЕНИЕ

Род Многоколосник (*Agastache*) принадлежит к подсемейству Котовниковые (*Nepetoideae*) семейства Яснотковые (*Lamiaceae*), включает 22 вида, относящихся к двум секциям: *Agastache* и *Brittonastrum* [1]. Представители этого рода являются многолетними ароматическими растениями. Большая часть видов распространена в Северной Америке и Юго-Восточной Азии [2]. В центральной полосе России, Беларуси и Украине культивируются недавно.

Растения из рода *Agastache* известны под названием «гигантский иссоп». Виды многоколосников являются ценными эфиромасленичными, лекарственными и пряноароматическими растениями. Все многоколосники обладают сильным приятным мятно-анисовым ароматом, обусловленным эфирными маслами.

Современные формы и сорта растений *Agastache* – это плод усилий селекционеров многих стран [3]. Наиболее изученными представителями рода *Agastache* являются многоколосник морщинистый (*A. rugosa*) (Fisch. & C. A. Mey) Kuntze, многоколосник фенхельный (*A. foeniculum*) (Pursh) Kuntze [1, 4–9].

Виды *Agastache* богаты вторичными метаболитами – фенилпропаноидами (флавоноиды, фенольные кислоты, лигнаны) и

терпеноидами. Большинство опубликованных исследований направлено на изучение и анализ эфирного масла.

Как правило, выход эфирного масла и его компонентный состав зависят от вида растений *Agastache*. В зависимости от вида и органа растений выход масла может достигать более 2 %. Выход эфирного масла из растений многоколосник морщинистый (*A. rugosa*) 0,29–2,73 %, многоколосник фенхельный (*A. foeniculum*) 0,02–2,8 %, многоколосник мексиканский (*A. mexicana*) 0,4–1,45 %, многоколосник норичниколистый (*A. scrophulariifolia*) 0,99 %, многоколосник крапиволистный (*A. urticifolia*) 0,89 % [1]. Содержание эфирного масла в растениях *Agastache* зависит от времени посева, условий возделывания, а также от времени сбора урожая.

Растение рода *Agastache* с древних времен широко используется в качестве традиционного декоративного и лекарственного растения, а также в парфюмерии, кулинарии. Многочисленные исследования показали, что растения рода *Agastache* проявляют различную фармакологическую и физиологическую активность: противогрибковую, антибактериальную, противовирусную, противоопухолевую [3–5, 8–10].

В настоящее время известно, что метанольный экстракт из *A. rugosa* прояв-

ляет высокую антибактериальную активность в отношении кишечной палочки (*Escherichia Coli*), аэромонад (*Aeromonas hydrophila*, *Aeromonas salmonicida*), гемолитического стафилококка (*Staphylococcus haemolyticus*) и кронобактера (*Cronobacter sakazaki*) [8], а также в отношении золотистого стафилококка (*Staphylococcus aureus*) [10].

Сао Р. с соавторами обнаружили в эксперименте *in vitro*, что основные химические компоненты *A. rugosa*, включая урсоловую кислоту, акацетин и тилианин, обладают антикоагулянтной активностью [11].

Эфирное масло надземных органов *A. rugosa* проявляет сильную нематоцидную активность против корневой нематоды (*Meloidogyne incognita*). Причем, эвгенол ($LC_{50} = 66,6\% \text{ мг/мл}$) и метилэвгенол ($LC_{50} = 89,4\% \text{ мг/мл}$) проявили более высокую нематоцидную активность против *M. incognita* по сравнению с эстраголом ($LC_{50} = 185,9\% \text{ мг/мл}$) [12].

Многоколосник горный (*Agastache rupestris*), сорт Apache sunset – многолетнее растение, 60 см высотой, цветки трубчатые, собраны в колосовидные соцветия, розового, персикового и оранжевого цвета. Цветет с июня по октябрь.

Многоколосник золотистый (*Agastache aurantiaca*), сорт Fragrant delight – многолетнее растение, 60 см высотой, с ароматными кружевными зелеными листьями, цветки трубчатые, сиреневой, малиновой и оранжевой окраски. Цветет в первый год, может повсеместно выращиваться как однолетник, зимостойкий.

Многоколосник кана (*Agastache cana*), сорт Bolero – многолетнее ветвящееся растение, высотой 50 см. Цветки трубчатые, розово-фиолетовой окраски. Цветет в первый год, с июня по октябрь.

В целом, растения рода *Agastache* до сегодняшнего дня остаются мало изученными. В литературных источниках имеется информация о компонентном составе растений вида *Agastache aurantiaca*, сорт Fragrant delight [9]. Сведения о компонентном составе эфирных масел растений *Agastache rupestris*, сорт Apache sunset, и *Agastache cana*, сорт Bolero, отсутствуют в доступной научной литературе. В связи с этим мы сочли актуальным осуществить исследование химического состава эфирных масел данных растений.

Цель настоящей работы – исследование методом хромато-масс-спектрометрии химического состава эфирного масла трех видов многоколосников (*Agastache*).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Растения *Agastache* заготовлены в 2015 году на опытном поле ВГМУ в деревне Улановичи. Образцы травы собраны в фазу цветения и подвергнуты естественной сушке в тени. Образцы хранили в бумажных пакетах. Анализ растительного сырья был проведен в 2015 году.

Для определения состава эфирных масел навески измельченного растительного сырья массой по 4 г помещали в плоскодонную колбу вместимостью 100 мл, приливали 80 мл диэтилового эфира, закрывали пробкой и помещали в ультразвуковую ванну на 15 минут при температуре 20 °С. Полученные экстракты фильтровали через стеклянный фильтр. Из фильтрата эфир отгоняли на роторном испарителе.

Полученные фракции липофильных веществ, также содержащих и эфирное масло, исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Hewlett Packard 5890/II с квадрупольным масс-спектрометром (HP MSD 5971A) в качестве детектора. Использовали 30-метровую кварцевую колонку HP-5 (сополимер 5% – дифенил – 95% – диметилсилоксана) с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм. Процентный состав эфирных масел вычисляли по площадям хроматографических пиков без использования корректирующих коэффициентов. Качественный анализ основан на сравнении времен удерживания и полных масс-спектров с соответствующими данными компонентов эталонных масел и чистых соединений, с данными библиотеки масс-спектрометрических данных Wiley275 (275000 масс-спектров) и каталогов [13, 14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В исследованных образцах эфирных масел многоколосников (*Agastache*) идентифицировано 35 компонентов (таблица 1).

Таблица 1. – Сравнительный анализ химического состава эфирного масла представителей рода *Agastache* L.

Компоненты	Содержание компонентов, в %		
	<i>Apache sunset agastache</i>	<i>Fragrant delight agastache</i>	<i>Bolero agastache</i>
кариофиллен оксид		0,15	38,30
хавикол	0,29		
2-метокси-4-(1-пропенил)фенол	0,83		
(+) спатуленол			1,99
1,6-гермакрадиен-5-ол		0,13	
метилэвгенол	0,43		
пиперитенон		0,13	
N-метил-2-пиридон – 6 карбоновая кислота		0,26	
гераниол			1,86
транс-анетол	0,15		
β-цитронеллол		0,19	
пиперитон		0,54	
гермакрен-D		0,41	2,11
сабинол		0,12	
α-терпинеол		0,16	
эстрагол	91,8		3,10
β-селинен		0,57	
транс-бета-фарнезен		0,36	
пулегон		7,99	
ментол		35,22	2,30
изоментол		0,79	
β-кариофиллен	0,24	2,29	14,28
цис-изопулегон		0,39	
транс-изопулегон		0,16	
изопулегол		1,56	
линалоол	0,17		
β-боурбонен		0,12	
5-метил-2-(1-метилэтил)циклогексанон		40,66	
E, E-2,4-гексадиеналь			4,84
октанон-3		0,19	
транс-оцимен		0,57	
сабинен		0,95	
3-метил-3-пентен-2-он	0,99		10,80
лимонен	2,86	5,45	
2-этил-транс-2-бутеналь	2,24	0,64	20,42

Примечание: Компоненты приведены в порядке увеличения времени удерживания.

Общий вид хроматограмм показан на рисунках 1, 2.

Как следует из данных таблицы 1, различия в составе эфирных масел исследованных образцов наблюдаются в качественном и количественном соотношении компонентов.

Главным компонентом эфирного масла сорта *Apache sunset* является эстрагол или метилхавикол (91,8 %). Также отмечено небольшое количество монотерпена – лимо-

нена (2,86 %) и монотерпеноида – 2-этил-транс-2-бутенала (2,24 %) (рисунок 3). Содержание кислородсодержащих монотерпеновых соединений в сумме составляет 1,04 %, включая линалоол, транс-анетол, метилэвгенол, хавикол. Сесквитерпены представлены β-кариофилленом. Высокое содержание эстрагола позволяет отнести исследуемый вид *Agastache rupestris*, сорт *Apache sunset*, по аналогии с *A. rugosa*, к эстраголсодержащему хемотипу.

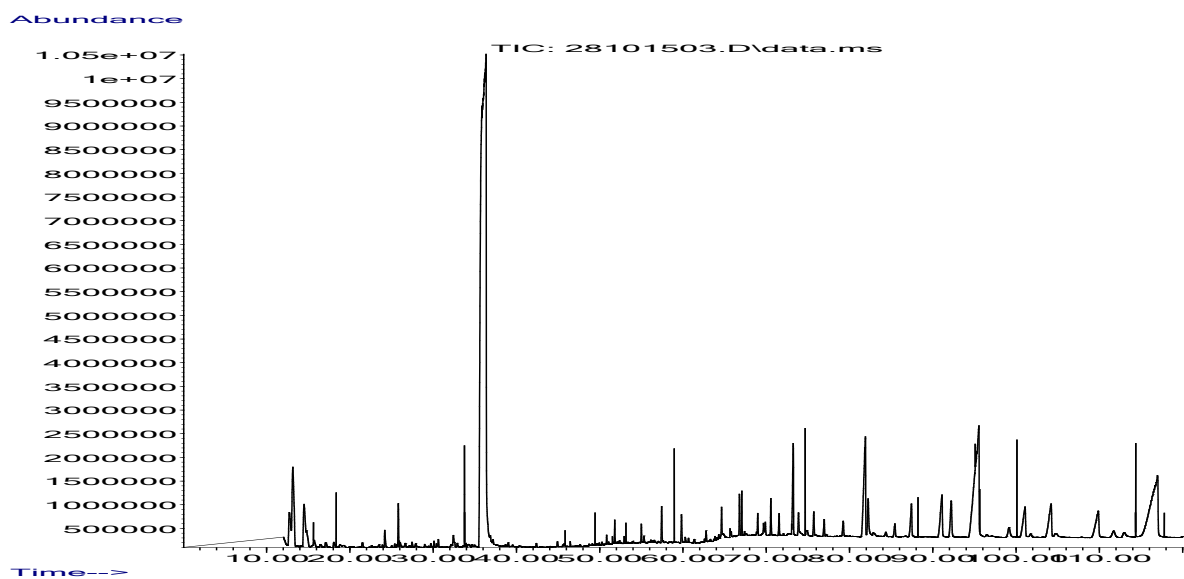


Рисунок 1. – Общий вид хроматограммы эфирной фракции *Agastache rupestris*, сорт Apache sunset

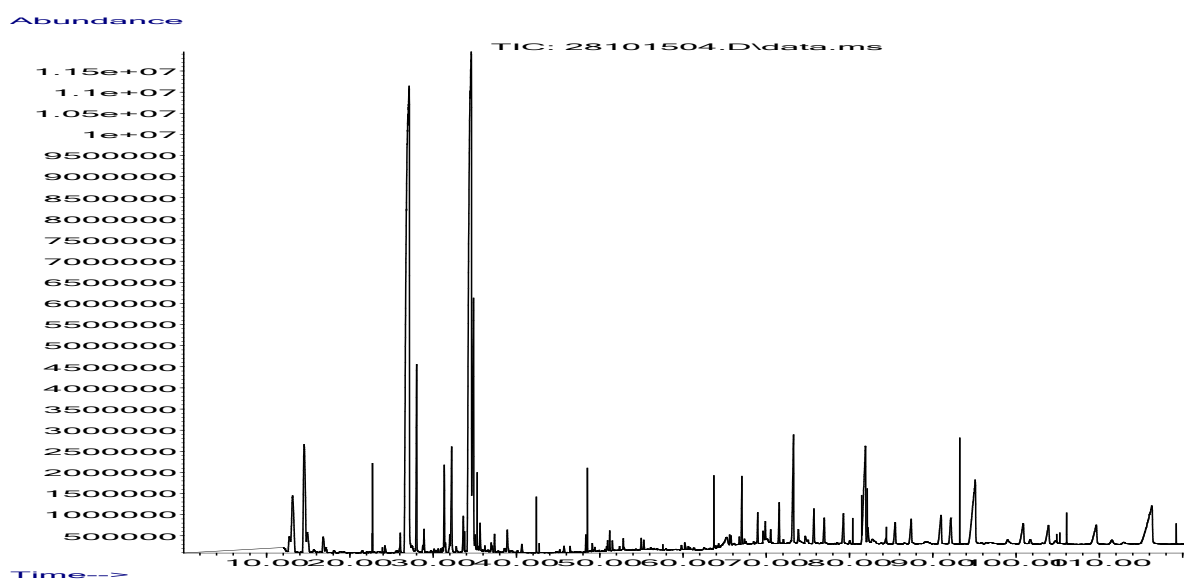
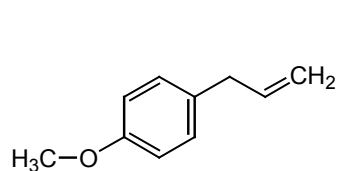
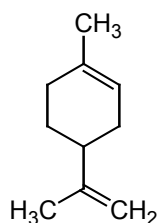


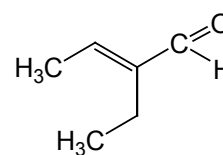
Рисунок 2. – Общий вид хроматограммы эфирной фракции *Agastache aurantiaca*, сорт Fragrant delight



эстрагол



лимонен



2-этил-транс-2-бутеналь

Рисунок 3. – Формулы основных компонентов эфирного масла *Agastache rupestris*, сорт Apache sunset, по данным хромато-масс-спектрометрии

Основными соединениями эфирного масла сорта *Volgo* являются сесквитерпены – кариофиллен оксид (38,30 %) и β -кариофиллен (14,28 %), альдегиды – 2-этил-транс-2-бутеналь (20,42 %), Е,Е-2,4-гексадиеналь (4,84 %), кетон – 3-метил-3-пентен-2-он (10,80 %). Кислородсодержащие монотерпены содержатся

в небольших количествах: ментол (2,30 %), эстрагол (3,10 %), гераниол (1,86 %), а также сесквитерпены – гермакрен-D (2,11 %), (+) спатуленол (1,99 %) (рисунок 4).

Основными компонентами сорта *Fragrant delight* (рисунок 5) являются кислородсодержащие производные монотерпенов – 5-метил-2-(1-метилэтил) циклогексанон – 5-метил-2-(1-метилэтил) циклогексанон

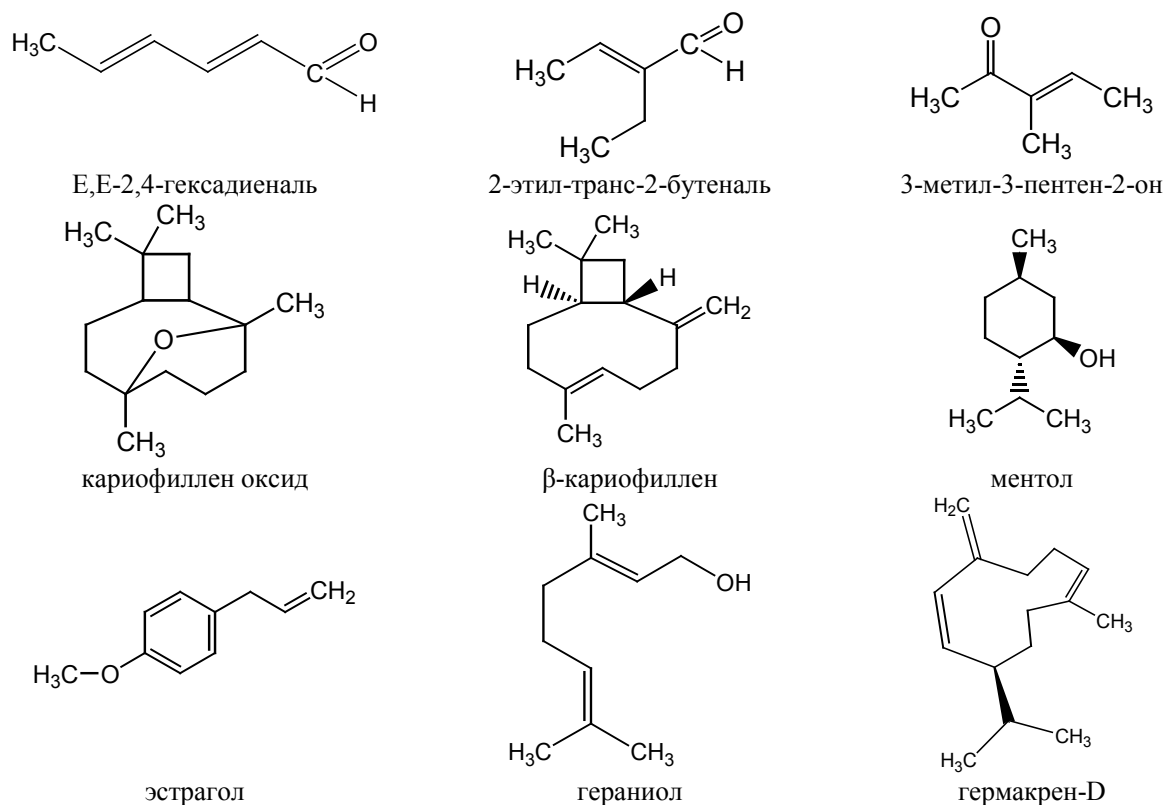


Рисунок 4. – Формулы основных компонентов эфирного масла *Agastache Cana*, сорт *Volgo*, по данным хромато-масс-спектрометрии

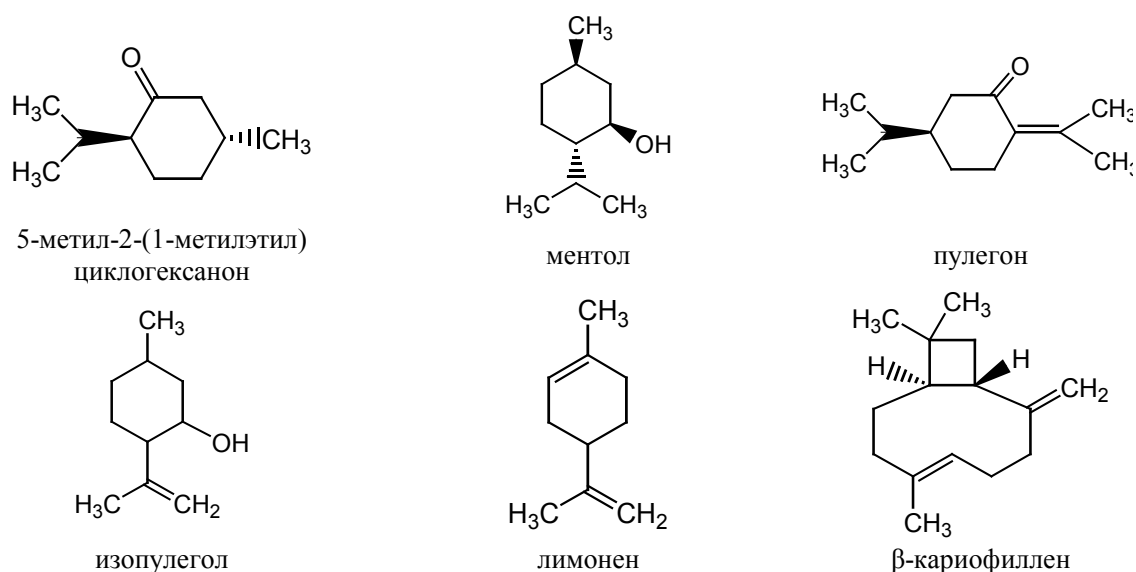


Рисунок 5. – Формулы основных компонентов эфирного масла *Agastache aurantiaca*, сорт *Fragrant delight*, по данным хромато-масс-спектрометрии

санон (40,66 %), ментол (35,22 %), пулегон (7,99 %), изопулегол (1,56 %), монотерпен лимонен (5,45 %), а также сесквитерпен β -кариофиллен (2,29 %). Содержание остальных компонентов не превышает 1 %. Компонентный состав исследуемого образца эфирного масла *Agastache aurantiaca* сорта Fragrant delight соответствует данным, приведенным в литературе. Целесообразно выделить *Agastache aurantiaca*, сорт Fragrant delight, в «ментол–пулегоновый» хемотип.

Таким образом, проведенные исследования позволили впервые определить качественный и количественный состав эфирных масел *Agastache rupestris*, сорт Apache sunset, *Agastache cana*, сорт Bolero, а также установить состав эфирного масла *Agastache aurantiaca*, сорт Fragrant delight. В составе эфирных масел многоголовников (*Agastache*) идентифицировано 35 компонентов, преимущественно терпеноидной природы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые установлен химический состав эфирных масел растений *Agastache rupestris* и *Agastache cana*.

2. Исследованные образцы травы трех видов многоголовников (*Agastache*) имеют различный химический состав главных компонентов эфирных масел.

3. В составе эфирных масел многоголовников идентифицировано 35 компонентов, преимущественно терпеноидной природы.

4. Главным компонентом эфирного масла *Agastache rupestris*, сорт Apache sunset является эстрагол (метилхавикол) (91,8 %). Отмечено небольшое количество лимонена (2,86 %) и 2-этил-транс-2-бутенала (2,24 %).

5. Основными соединениями *Agastache cana*, сорт Bolero являются кариофиллен оксид (38,30 %), β -кариофиллен (14,28 %), 2-этил-транс-2-бутеналь (20,42 %), 3-метил-3-пентен-2-он (10,80 %), E,E-2,4-гексадиеналь (4,84 %), ментол (2,30 %), эстрагол (3,10 %), гераниол (1,86 %), гермакрен-D (2,11 %), (+) спатуленол (1,99 %).

6. Основными соединениями *Agastache aurantiaca*, сорт Fragrant delight, являются 5-метил-2-(1-метилэтил) циклогексанон (40,94 %), ментол (35,46 %), пулегон (8,04 %), изопулегол (1,5 %), лимонен (5,49 %), β -кариофиллен (2,30 %).

SUMMARY

M. G. Romanova, A. G. Buzuk CHEMICAL COMPOSITION OF ESSENTIAL OILS OF THREE SPECIES OF GIANT-HYSSOPS (AGASTACHE)

The method of chromatographic-mass spectrometry was used to study the composition of essential oils of three types of *Agastache* extracted from the above-ground part of plants in flowering period. For the first time data on chemical composition of the essential oils of *Agastache rupestris* and *Agastache cana* plants are given. The main components of *Agastache rupestris* essential oil, kind Apache sunset are estragol (methylchavicol) (91,8 %); *Agastache cana*, kind Bolero – caryophyllene oxide (38,30 %), 2-ethyl-trans-2-butenal (20,42 %), 3-methyl-3-penten-2-one (10,80 %), E,E-hexadienal (4,84 %), β -caryophyllene (14,28 %); *Agastache aurantiaca*, kind Fragrant delight – 5-methyl-2-(1-methylethyl)cyclohexanone (40,94 %), menthol (35,46 %), pulegon (8,04 %), limonene (5,49 %).

Keywords: *Agastache rupestris*, *Agastache cana*, *Agastache aurantiaca*, essential oils, chemical composition.

ЛИТЕРАТУРА

1. Phytochemistry and bioactivity of aromatic and medicinal plants from the genus *Agastache* (Lamiaceae) / S. Zielinska [et al.] // *Phytochem Rev.* – 2014. – Vol. 13. – P. 391–416.

2. Демьянова, Е. И. К антэкологии и семенной продуктивности трех видов многоголовника (*Agastache* *Clayt. ex Gronov*) в условиях интродукции в Приуралье / Е. И. Демьянова // *Вестник Удмуртского университета.* – 2011. – № 2. – С. 61–65.

3. Карпук, В. В. Фармакогнозия: учеб. пособие / В. В. Карпук. – Минск: БГУ, 2011. – 340 с.

4. Кузовкова, А. А. Многоголовник морщинистый: от А до Я / А. А. Кузовкова, Т. В. Мазур, В. Н. Решетников. – Минск: А. Н. Вараксин, 2014. – 156 с.

5. Лофант анисовый (*Agastache foeniculum* L.) – перспективный источник получения лекарственных средств / В. В. Чумакова [и др.] // *Фармация и фармакология.* – 2013. – № 1. – С. 39–43.

6. Найда, Н. М. Онтогенетическое и антэкологическое изучение много-

колосника фенхельного в Ленинградской области / Н. М. Найда // Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета. – 2018. – № 52. – С. 11–17.

7. Изучение состава эфирных масел эфиромасленичных растений Нечерноземной зоны России / В. Л. Дмитриева [и др.] // Известия ТСХА. – 2011. – № 3. – С. 106–119.

8. In vitro antioxidant and antimicrobial properties of flower, leaf and stem extracts of Korean mint / P. Chang [et al.] // Antioxidants. – 2019. – Vol. 8. – P. 75–85.

9. Антибактериальная активность эфирного масла *Agastache aurantiaca* / Н. А. Коваленко [и др.] // Химия растительного сырья. – 2018. – № 2. – С. 63–70.

10. Microscopic identification and vitro activity of *Agastache rugosa* (Fisch. et Mey) from XinJiang, China / H. Gong [et al.] // BMC Complementary and Alternative Medicine. – 2017. – Vol. 17. – P. 1605–1607.

11. Chemical constituents and coagula-

tion activity of *Agastache rugosa* / P. Cao [et al.] // BMC Complementary and Alternative Medicine. – 2017. – Vol. 17. – P. 1592–1598.

12. Chemical composition and nematocidal activity of essential oil of *Agastache rugosa* against *Meloidogyne incognita* / H. Li [et al.] // Molecules. – 2013. – Vol. 18, № 3. – P. 4170–4180.

13. McLafferty, F. W. The Wiley NBS Registry of Mass Spectral Data / F. W. McLafferty, D. B. Stauffer // Wiley-Interscience, 1989. – Vol. 1–7.

14. Eight Peak Index of Mass Spectra; Royl Society of Chemistry: University of Notinham, England, Third Edition, 1983. – Vol. 1–2.

Адрес для корреспонденции:

210009, Республика Беларусь,
г. Витебск, пр. Фрунзе, 27,
УО «Витебский государственный ордена
Дружбы народов медицинский университет»,
кафедра органической химии,
тел. +375 (212) 64-81-46,
e-mail: romanova.m.13@mail.ru,
Романова М. Г.

Поступила 06.11.2019 г.

УДК 547.913:615.07(476.5)

М. Г. Романова¹, А. Г. Бузук²

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА ЗМЕЕГОЛОВНИКА МОЛДАВСКОГО (*DRACOSERPHALUM MOLDAVICA* L.), КУЛЬТИВИРУЕМОГО В ВИТЕБСКОЙ ОБЛАСТИ

¹Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет,
г. Витебск, Республика Беларусь

²Белорусский государственный университет, г. Минск, Республика Беларусь

Исследован химический состав эфирного масла травы змееголовника молдавского (*Dracoserphalum moldavica* L.) семейства яснотковые (*Lamiaceae*), культивируемого в условиях Витебской области. Методом хромато-масс-спектрометрии в нем идентифицировано 17 компонентов эфирного масла. Установлено, что основными компонентами эфирного масла являются цитраль – сумма цис- и транс-изомеров гераниала и нерала (87,21 %), геранилацетат (4,12 %), кротоновый альдегид (2,85 %), нерилацетат (1,63 %), 3-метил-3-пентен-2-он (1,16 %), гераниол (1,06 %). Змееголовник молдавский обладает ценными фармакологическими свойствами и относится к перспективным растениям как источник эфирного масла и его компонентов.

Ключевые слова: *Dracoserphalum moldavica* L, эфирное масло, цитраль.

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос выделения биологически активных веществ из растительного сырья

является актуальным и интересным, поэтому постоянно находится в центре внимания многих школ ученых.

Перспективным растением в этом